第 29 卷 第 5 期
2015 年 5 月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 5
May 2015

镁铝金属氧化物对共存 Cu^{2+}/Cr(VI)的协同去除效应*

刘小军 廖梦尘 曾虹燕 张治青 杜金泽 郑梦凯 黄清军 朱培函

(湘潭大学化工学院 湘潭 411105)

摘 要 以MgAl-CO_3^{2-}水滑石(LDH)焙烧产物(LDO)为重金属离子去除剂, 在单一Cu^{2+}、Cr(VI)体系和Cu^{2+}/Cr(VI)共存体系中探究了LDO对重金属离子的去除性能, 并结合对金属-LDO复合体的XRD、FT-IR和SEM表征阐明了双金属(Cr(VI)阴离子+Cu^{2+}阳离子)在LDO上的去除机理。结果表明, Cr(VI)和Cu^{2+}在LDO上的吸附表现为多重相互作用的协同吸附效应。除了Cu^{2+}的"Jahn-Teller"效应和氢键协同多体效应外, Cu^{2+}-CrO_4^{2-}-LDO体系还发生静电作用、水合作用、配位作用以及共沉淀和继沉淀作用, 形成了Mg-Al-Cu三元复合体。

关键词 无机非金属材料, 水滑石, 重金属离子, Cu^{2+}/Cr(VI), Jahn-Teller效应

分类号 TB321 文章编号 1005-3093(2015)05-0383-06

Synergistic Effect of Mg/Al Metal Oxides on Removal of Mixed Cu^{2+} and Cr(VI)

LIU Xiaojun LIAO Mengchen ZENG Hongyan** ZHANG Zhiqing DU Jinze ZHENG Mengkai HUANG Qingjun ZHU Peihan

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

*Supported by National Science Foundation of Hunan Province No. 12JJ2008 and Hunan Province University Innovation Platform of Open Fund No. 12K048.

Manuscript received September 24, 2014; in revised form December 5, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0731)58298175 E-mail: hyzeng@xtu.edu.cn

ABSTRACT Layered double oxide (LDO) as a heavy metal ions removal agent was acquired by calcining Mg-Al containing layered double hydroxide (LDH) and then the performance of the LDO for removal heavy metal ions was assessed in solutions with single Cu^{2+} or Cr(VI) and with mixture of Cu^{2+} and Cr(VI). The spent adsorbents were characterized by XRD, FT-IR and SEM to clarify the co-adsorption mechanism of Cr(VI) and Cu^{2+} on the LDO. The results show that the co-adsorption of Cu^{2+} and Cr(VI) on the LDO can be ascribed to a synergistic effect of multiple interactions: apart from the "Jahn-Teller" effect of Cu^{2+} and many-body terms to hydrogen bonds interaction, there may exist effects such as hydration, electrostatic interaction and coordination etc in the system Cu^{2+}-CrO_4^{2-}-LDO, which enhanced the co-precipitation and subsequent precipitation on the adsorbent surface, therewith, the synergistic effect promoted the formation of Cu^{2+}-CrO_4^{2-}-LDO hybrids.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, hydrotalcites, heavy metal ions, Cu^{2+}/Cr(VI), Jahn-Teller effect

水滑石类化合物(阴离子型粘土, LDHs)是一类具有层状结构的新型无机功能材料。其主体层板化学组成可调变, 层间客体阴离子可交换, 较大比表面积, 易接受客体离子, 可去除阴离子型重金属[1]。焙烧后的水滑石金属氧化物(LDOs)具有更大的阴离子吸附容量及比表面积, 对阴离子的强去除作用引起了人们的关注[2]。近年来, 采用Mg-A1-LDHs处理含铬阴离子(Cr(VI))废水的效果显著, 而对重金属阳离子的去除效果欠佳。因此, 将络合剂插入水滑石层间或经阴离子表面修饰以提高其去除阳离子能力。工业废水大多为一种以上重金属离子污染, 因此研究和探讨多重金属离子与重金属去除剂的作用机理有很重要的现实意义。迄今为止水滑石去除重金属离子研究多集中在单一金属离子的去除, 而关

* 湖南省自然科学基金12JJ2008和湖南省高校创新平台开放基金12K048资助项目。

2014年9月24日收到初稿;2014年12月5日收到修改稿。

本文联系人:曾虹燕

于双金属体系的重金属离子去除研究, 特别是共存阴-阳重金属离子(Cr(VI)+Cu^{2+})与水滑石吸附剂相互作用鲜有报道, 因此有必要探明重金属及其含氧酸根共存条件下金属-水滑石复合物的作用特征。为此本文考察LDOs对单一金属离子(Cr(VI)、Cu^{2+})以及双金属离子(Cr(VI)+Cu^{2+})的吸附性能, 探究Cr(VI)、Cu^{2+}与LDOs间的相互作用, 阐述其相互作用机理, 以了解LDOs吸附行为和提高其去除重金属性能, 并为拓展水滑石在水处理的应用提供理论基础。

1 实验方法

1.1 实验用仪器

日本理学D/MAX-3C型粉晶衍射仪(XRD, 辐射源 Cu$K\alpha$, 电压 40 Kv, 电流 30 mA, 扫描速度 2°/min); 日本电子株氏会JSM-6700F型场发射电子扫描电镜; 美国PE公司Specrum Qne B型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, 分辨率 4 cm^{-1}); 美国PE公司5100-PC型原子吸收光谱仪测定Mg^{2+}和Cu^{2+}; 日立UV-3400型分光光度计, Cr(VI)浓度采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB7467-87)测定。

1.2 MgAl水滑石的制备

实验所用试剂均为分析纯, 所用的水为去离子水。参考文献[3]中的方法制备MgAl水滑石。称取Mg/Al摩尔比为4的$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、Al $(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ (金属离子总量0.5 mol), 用去离子水配成混合盐溶液。另称取尿素(尿素/NO^{3-}摩尔比为4)在三口烧瓶中混合均匀, 在105℃强力搅拌10 h。在80℃晶化10 h后抽滤、洗涤、干燥, 得到MgAl水滑石, 记为LDH。将部分样品在500℃煅烧4 h, 将得到的金属氧化物记为LDO。在常温下将LDO置于适量的0.3 mol/L的Na_2CO_3溶液中恒温振荡4 h, 将所得样品过滤和干燥, 得到"记忆"LDH样品, 记为RLDH。

1.3 重金属离子的去除

单金属离子的去除: 将0.10 g的LDO分别置于含100 mL具一定初始Cr(VI)浓度(C_{oCr}: 0~400 mg/L)的$K_2Cr_2O_7$溶液(初始pH 4.5)中, 在50℃振荡(200 rpm), 吸附6 h后达平衡(数据未显示), 8000 rpm离心分离后测上清液中剩余Cr(VI)浓度(C_{eCr}), 考察LDO对Cr(VI)的去除性能。用去离子水洗沉淀物至中性, 干燥后用于XRD、FT-IR和SEM表征。以同法考察LDO在$CuCl_2$溶液中对Cu^{2+}的去除性能, 其上清液中剩余Cu^{2+}浓度为C_{eCu}。

双金属离子的去除: 根据单一金属离子实验结果, 在初始Cr(VI)浓度为200 mg/L条件下在不同初始Cu^{2+}浓度(C_{oCu}: 0~102.4 mg/L)的混合金属溶液中分别加入0.10 g的LDO, 以下步骤按单金属离子平衡去除方法进行: 测上清液中C_{eCr}、C_{eCu}和pH, 研究LDO对Cr(VI)和Cu^{2+}的去除性能。同法, 在初始Cu^{2+}浓度为76.8 mg/L和不同初始Cr(VI)浓度(C_{oCr}: 0~400 mg/L)的混合金属溶液中, 研究LDO对Cr(VI)和Cu^{2+}的去除性能。使用公式

$$q_{eCu,\,Cr}=(C_{oCr,\,Cu}-C_{eCr,\,Cu})\ V/m$$

计算Cr(VI)和Cu^{2+}的平衡吸附量($q_{eCu,\,Cr}$)。其中m为吸附剂用量(g), V为反应液体积(L)。

2 结果和讨论

2.1 平衡吸附量及平衡pH值

2.1.1 恒定初始Cr(VI)浓度下LDO对Cu^{2+}和Cr(VI)的去除 在不同C_{oCu}溶液中考察LDO对单一Cu^{2+}的吸附性能, 结果如图1所示。随着C_{oCu}的增加LDO对Cu^{2+}的平衡吸附量急速增大, C_{oCu}为76.8 mg/L时LDO的Cu^{2+}平衡吸附量(q^o_{eCu})为63.1 mg/g。继续加大C_{oCu}, 则平衡吸附量趋于稳定。在恒定C_{oCr}为200 mg/L条件下考察了不同C_{oCu}对LDO去除Cr(VI)和Cu^{2+}性能影响。在C_{oCu}低于76.8 mg/L时LDO对Cu^{2+}和Cr(VI)的平衡吸附量(q_{eCu}及q_{eCr})均随C_{oCu}而迅速升高, C_{oCu}为76.8 mg/L时q_{eCu}为73.4 mg/g, 而q_{eCr}为181.1 mg/g。进一步增大C_{oCu}, q_{eCu}和q_{eCr}趋于平缓(图1)。与单一Cu^{2+}体系相比, 在Cr(VI)/Cu^{2+}共存体系中C_{oCu}为76.8 mg/L条件下LDO对Cu^{2+}的q_{eCu}较单一吸附Cu^{2+}的提高了16.3%。

在单一Cu^{2+}体系中不同C_{oCu}条件下LDO去除Cu^{2+}达平衡时反应体系中pH基本保持4.5左右(平衡液中无镁检出), 而在含1 g/L的LDO的纯水pH为11.5, 表明Cu^{2+}可明显降低反应体系的pH值(数据未显示)。在该Cr(VI)/Cu^{2+}共存体系中, 当未加入Cu^{2+}时去除平衡时反应体系pH(eq-pH)为11.5。而当加入Cu^{2+}(C_{oCu}=12.8 mg/L)时, eq-pH迅速下降至6.8。继续

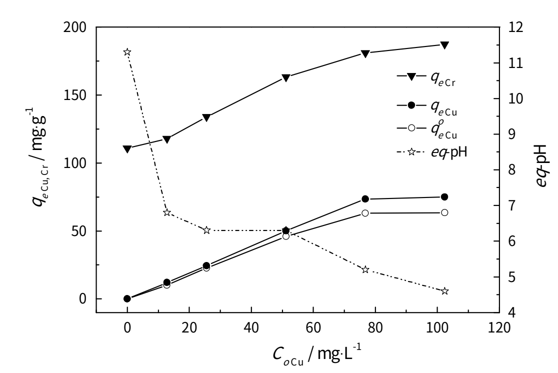


图1 单一Cu^{2+}及Cr(VI)/Cu^{2+}共存体系LDO对Cu^{2+}和Cr(VI) 去除

Fig.1 Cr(VI) and Cu^{2+} adsorption of the LDO in single Cu^{2+} and Cr(VI)/Cu^{2+} systems

加大C_{oCu}, eq-pH随之缓慢降低, C_{oCu}为102.4 mg/L时eq-pH降至4.6(平衡液中有镁检出)(图1)。

2.1.2 恒定初始Cu^{2+}浓度下LDO对Cu^{2+}和Cr(VI)的去除　无论是单一Cr(VI)体系还是Cu^{2+}/Cr(VI)共存体系(C_{oCu}恒定76.8 mg/L), LDO对Cr(VI)和Cu^{2+}的平衡吸附量均随着C_{oCr}的增加而增大, LDO均在C_{oCr}为200 mg/L时达饱和吸附 (图2)。由图2可见, 在单一Cr(VI)体系中, C_{oCr}为200 mg/L时LDO的Cr(VI)平衡吸附量($q^{o\prime}_{eCr}$)为111.0 mg/g; 而在Cu^{2+}/Cr(VI)共存体系中Cr(VI)平衡吸附量($q_e{'}_{Cr}$)升至181.1 mg/g, Cu^{2+}平衡吸附量($q_e{'}_{Cu}$)为73.4 mg/g, $q_e{'}_{Cr}$比$q^{o\prime}_{eCr}$提高了63.2%。

在单一Cr(VI)体系中不同C_{oCr}下eq-pH′基本保持11.5左右, 表明Cr(VI)对反应液pH几无影响(数据未显示)。而在Cr(VI)/Cu^{2+}共存体系中, 未加入Cr(VI)时反应体系的eq-pH′为4.2, 而加入Cr(VI)后eq-pH′随C_{oCr}的升高而迅速提升, 至C_{oCr}为400 mg/L时升至5.6(图2)。

综上所述, Cu^{2+}/Cr(VI)共存时LDO对Cr(VI)和Cu^{2+}的去除量均明显增加。这表明, Cr(VI)和Cu^{2+}在LDO上具协同去除效应, 且Cu^{2+}的加入可显著降低该共存平衡吸附体系中pH。与单一组分去除相比, 多组分共存去除增加了吸附质之间的作用, 从而使其去除规律更为复杂。为了进一步研究Cr(VI)和Cu^{2+}的协同去除机理, 本文采用C_{oCr} 200 mg/L和C_{oCu} 76.8 mg/L下LDO分别在单一Cr(VI)和Cu^{2+}体系及Cr(VI)/Cu^{2+}共存体系中的吸附产物样品, 依次记为Cr-LDH, Cu-LDH和Cu-Cr-LDH, 以RLDH为对照, 对其进行结构表征, 探求阴-阳金属离子Cr(VI)、Cu^{2+}与LDO间相互作用机理。

2.2 表征分析

2.2.1 XRD谱图分析　图3给出了Cu-Cr-LDH、Cr-LDH、Cu-LDH和RLDH的XRD图谱。由图3可知, 所有样品均具典型水滑石晶体衍射峰, 说明LDO因"记忆效应"恢复原有水滑石晶体结构。Cu-LDH和RLDH的d_{003}均约0.770 nm, 说明这两样品为CO_3^{2-}柱撑水滑石[4]。吸附平衡时Cu-Cr-LDH处于pH为5.2环境(图1和2), 而Cr-LDH的pH为11.5, 说明Cr(VI)主要以阴离子态CrO_4^{2-}的形式存在。Cr-LDH d_{003}为0.903 nm, 表明CrO_4^{2-}插入层间致使层间距增大[5], 而Cu-Cr-LDH的d_{003}为0.924, 较Cr-LDH的有所增大。其原因是, Cu^{2+}进入层板时"Jahn-Tller"效应引起层板内八面体扭曲, 使层板的厚度增加[6]。Cu-LDH和Cr-LDH的(110)和(113)衍射峰清晰可辨, 说明其仍保持较高结构规整度, Cu-LDH具水滑石晶体结构, 但含大量$Cu_2(OH)_3Cl$杂相, 这一结果与前人的研究结果一致[7]。Cu-Cr-LDH的(110)和(113)衍射峰已难以辨析, 表明Cu-Cr-LDH的结构规整度较差, 同时也存在部分$Cu_2(OH)_3Cl$杂相。其中(009)衍射峰发生分裂, 呈现出两明显衍射峰。其原因可能是Cu^{2+}的"Jahn-Teller"效应导致层板扭曲趋于不稳定, 从而形成$Mg_2(OH)_2CO_3$杂相产生晶格畸变。

2.2.2 FT-IR分析　图4给出了Cu-Cr-LDH、Cr-LDH、Cu-LDH和RLDH样品的FT-IR图谱。由图4可知, 所有样品均具水滑石红外特征吸收峰。Cu-LDH样品在1370和674 cm^{-1}处CO_3^{2-}的ν_3振动峰的峰强与RLDH的基本相同, 说明Cu-LDH层间CO_3^{2-}含量基本未变, Cu-LDH仍为CO_3^{2-}柱撑水滑石, 与

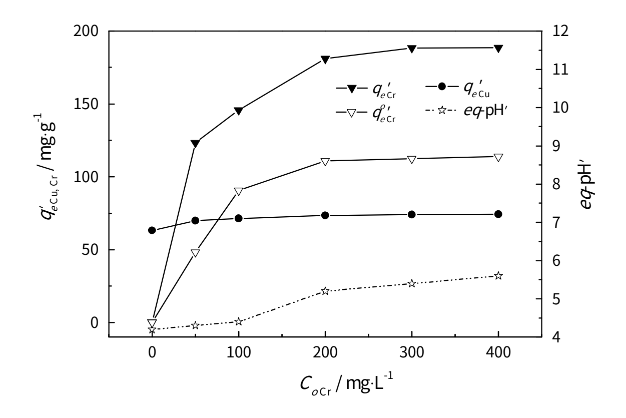


图2 单一Cr(VI)及Cu^{2+}/Cr(VI)共存体系LDO对Cu^{2+}和Cr(VI)的去除

Fig.2 Cr(VI) and Cu^{2+} adsorption of the LDO in single Cr(VI) and Cu^{2+}/Cr(VI) systems

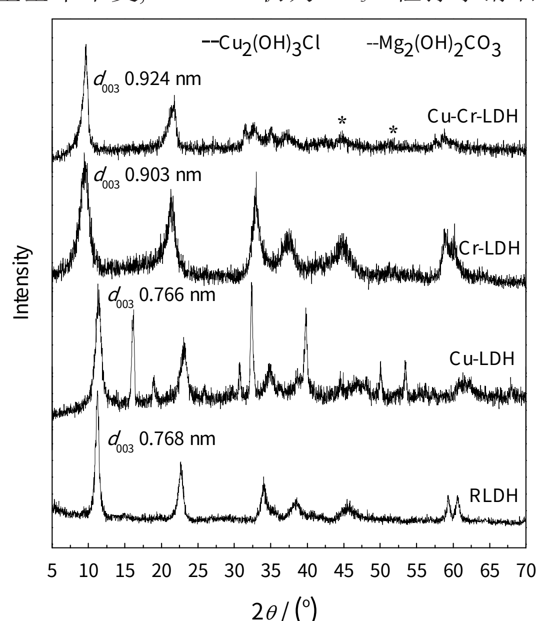


图3　Cu-Cr-LDH、Cr-LDH、Cu-LDH和RLDH的XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of the Cu-Cr-LDH, Cr-LDH, Cu-LDH and RLDH

XRD分析结果一致(图3)。而Cr-LDH和Cu-Cr-LDH样品在1370 cm^{-1}处CO_3^{2-}吸收振动峰峰强明显减弱,说明样品仅含少量CO_3^{2-},同时在885和923 cm^{-1}附近均出现归属于CrO_4^{2-}的νd(Cr-O)振动峰,表明CrO_4^{2-}已部分取代CO_3^{2-}进入层间。另一方面,557 cm^{-1}处吸收峰归属于层板M-O键的伸缩振动(M-O-M或O-M-O, M: Mg, Al)或MOH的弯曲变形振动。Cu-LDH在557 cm^{-1}处的吸收峰向高波数偏移,可能是$Cu_2(OH)_3Cl$杂相使层板上M(Mg, Al)-O键能增大所致。相对于Cr-LDH, Cu-Cr-LDH在923 cm^{-1}处的CrO_4^{2-}的吸收峰明显向高波数方向偏移且峰强增大,这可能是Cr-O键键能增大的缘故。

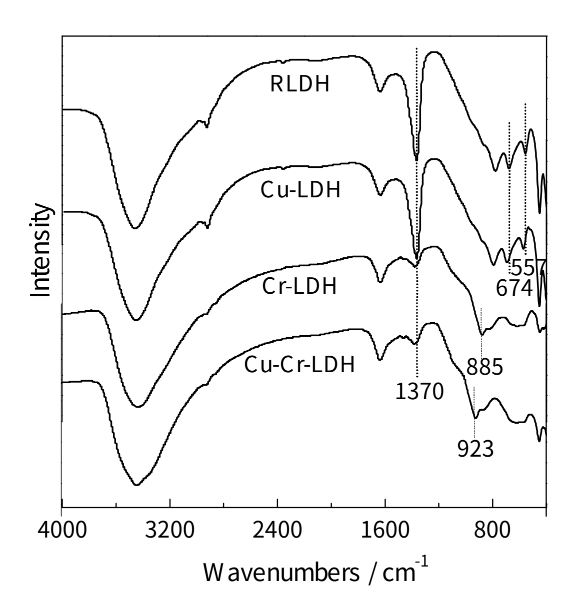


图4 Cu-Cr-LDH、Cr-LDH、Cu-LDH和RLDH的FT-IR图谱

Fig.4 FT-IR spectra of the Cu-Cr-LDH, Cr-LDH, Cu-LDH and RLDH

2.2.3 SEM分析 图5给出了Cu-Cr-LDH、Cr-LDH、Cu-LDH和RLDH样品的SEM的特征形貌。RLDH呈现薄六角形晶形,晶粒边缘不规则,分散性好,大小均一,晶形发育良好。Cu-LDH为不规则层状结构,层状结构较紧密,层板堆积,可能与层板表面附着$Cu_2(OH)_3Cl$杂相有关。Cr-LDH具明显层片状结构,部分六边形片状结构分布其间,晶粒边缘不规则,且较RLDH紧实,大小不均一。Cu-Cr-LDH仍为层片状结构,晶粒边缘不规则,分散性好,但层板上出现疏松蠕虫状特殊结构。其原因可能是,Cu^{2+}引入水滑石层板后发生了"Jahn-Teller"畸变导致层板扭曲。这些结果与XRD, FT-IR分析结果吻合。

2.3 阴-阳离子(Cr(VI)+Cu^{2+})与LDO的相互作用机制

本课题组发现,在单一Cr(VI)体系中,CrO_4^{2-}在LDO上吸附去除时CrO_4^{2-}迅速嵌入层间,与层板金属离子配位,由多重氢键构成复杂的氢键网络,同时

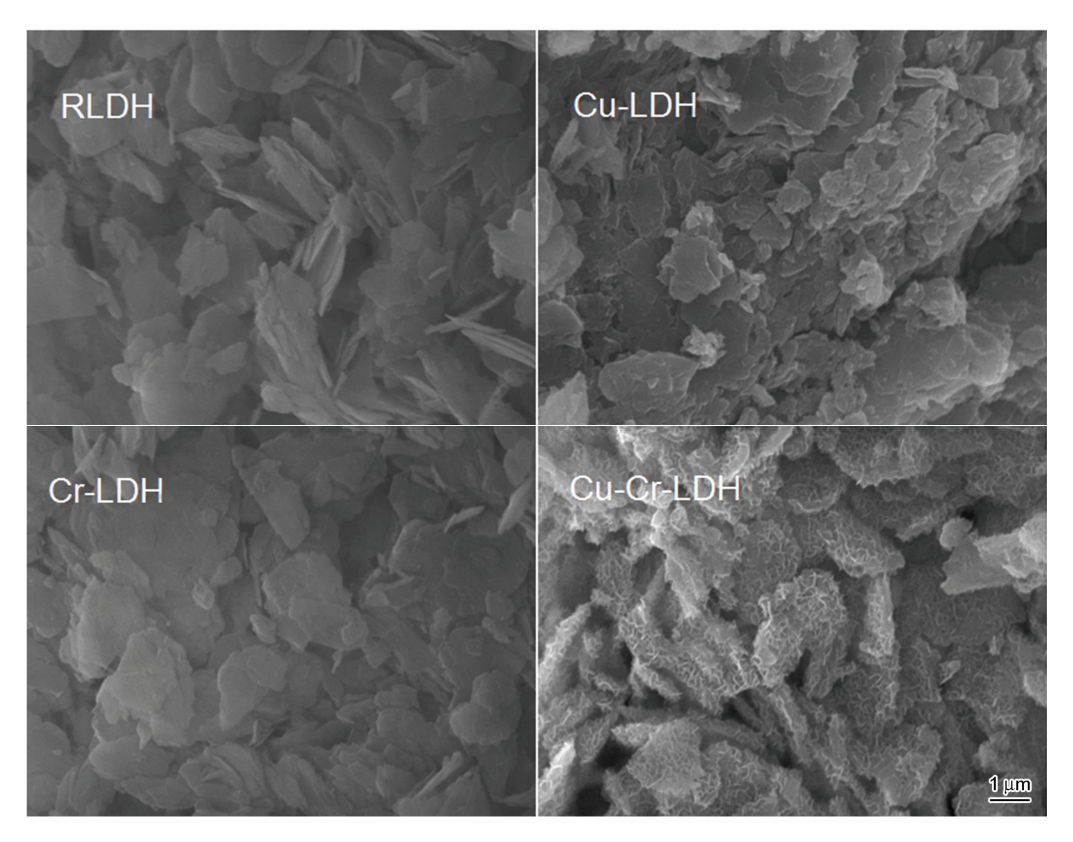
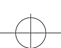


图5 Cu-Cr-LDH、Cr-LDH、Cu-LDH和RLDH的SEM图

Fig.5 SEM images of the Cu-Cr-LDH, Cr-LDH, Cu-LDH and RLDH



通过静电作用在水滑石层板表面吸附, 进而LDO快速恢复LDH层板结构[9]。粘土胶体表面具剩余负电荷, 可与带正电荷的Cu^{2+}发生静电吸附作用。由于与固相表面原子之间没有共享电子(无电子转移), 故不释放H^+; 而在一定的条件下粘土表面水合基(－OH_2)和配位羟基(－OH)可与Cu^{2+}配位而释放出H^+, 从而使溶液pH降低[10]。在单一Cu^{2+}体系中Cu^{2+}可降低平衡液的pH值, 但与Cu^{2+}浓度无关(图1)。这表明, LDO加入体系后CO_3^{2-}迅速嵌入层间, 致使LDO重构恢复层板结构, 同时产生大量－OH, 溶液中的Cu^{2+}和Cl^-与之形成$Cu_2(OH)_3Cl$沉淀, 通过静电作用迅速吸附于层板表面。由于CO_3^{2-}与层板上M-O键的氢键相互作用较低, CO_3^{2-}的引入难以影响主体层板的空间群结构, Cu难以置换出层板Mg。同时, 部分Cu^{2+}也与层板－OH_2和－OH配位而释放出H^+。正是由于$Cu_2(OH)_3Cl$的形成消耗了大量－OH和Cu配位释放H^+, 使得平衡液pH降低。但是, 平衡液的pH与Cu^{2+}浓度无关。因为在低Cu^{2+}浓度条件下吸附主要以Cu^{2+}与固体表面形成配位为主, 随着Cu^{2+}浓度的增加吸附量随之加大, 主要是以静电吸附为主的缘故[10]。

在Cu^{2+}/Cr(VI)共存体系中, Cr(VI)和Cu^{2+}在LDO上具有明显协同效应。LDO投入后立刻与H_2O结合使其表面－OH化, 诱导CrO_4^{2-}迅速嵌入层间。由于层间CrO_4^{2-}与层板M-O键的氢键作用远大于CO_3^{2-}与层板的, CrO_4^{2-}的引入虽增加了主客体的作用力, 同时削弱了层板内部自身的作用力, 从而使层板中A1-O、Mg-O键能下降, 键长增大, 导致层板稳定性大大降低[11, 12]。Cu替换Mg进入层板(有Mg检出)[7], 形成以Cu^{2+}为中心的扭曲八面体配位结构[13], 层板发生畸变("Jahn-Teller"效应), 导致层板扭曲程度加剧, 趋于不稳定。六个Cu-O键形成四短键二长键的拉长八面体, 从而在形成Mg-Al-Cu三元复合体时形成少量$Mg_2(OH)_2CO_3$晶相。另一方面, H_2O随着CrO_4^{2-}的扩散进入层间主要与层板M-O键作用[14]。"Jahn-Teller"效应使层板在垂直方向有一定拉伸, 致使层板厚度增大, 同时削弱M-O键与层间CrO_4^{2-}和H_2O的相互作用。主客体间静电和氢键作用降低, 层间距增大, 又促使更多CrO_4^{2-}和H_2O进入层间。层间H_2O的增加进一步降低Cu^{2+}-CrO_4^{2-}-LDO体系稳定性, 该体系共价成份增强, 由离子型晶体逐渐向分子型晶体转化, 从而形成稳定Mg-Al-Cu三元复合体[15]。另一方面, 吸附和重构过程的进行伴有共沉淀和继沉淀现象, 使部分Cu^{2+}和Cr(VI)以沉淀的形式吸附于去除剂表面而被去除。

3 结　论

LDO对共存的Cu^{2+}和Cr(VI)具有协同去除效应。在Cu^{2+}/Cr(VI)共存体系中, LDO对Cr(VI)和Cu^{2+}的平衡去除量比在相应单一体系中的去除分别提高了63.2%和16.3%。Cu^{2+}和Cr(VI)在LDO的去除存在多重作用的协同效应, 与水滑石主客体间的相互作用直接相关, 并最终归结于其层板与阴离子的属性。特别是Cu^{2+}的"Jahn-Teller"效应, 形成扭曲的八面体而使层板不稳定, 层板金属离子对客体CrO_4^{2-}、层间H_2O和－OH的作用均随层板上Cu^{2+}的"Jahn-Teller"效应加强而减弱。Cr(VI)和Cu^{2+}在LDO上的吸附表现为多重作用间的协同效应, 可能缘于Cu^{2+}-CrO_4^{2-}-LDO分子间氢键协同多体效应、水合作用、层板内金属离子与－OH配位作用、层板与层间CrO_4^{2-}以及H_2O间静电作用和Cu^{2+}的"Jahn-Teller"效应下的协同作用, 并伴随共沉淀和继沉淀的增加。

参 考 文 献

1 ZANG Yunbo, HOU Wangguo, WANG Wenxing, Adsorption-desorption of chromium(VI) on Mg-Al hydrotalcite-like compounds part I. adsorption, Acta Chimica Sinica, **65**(9), 773(2007)
(臧运波, 侯万国, 王文兴, Cr (VI) 在Mg-Al型类水滑石上的吸附-脱附性研究 I 吸附性, 化学学报, **65**(9), 773(2007))

2 ZHAO Ce, ZENG Hongyan, WANG Yaju, LIU Pingle, LI Yuqing, YANG Yongjie, "Memory-effect" of Mg-Al hydrotalcites and its chromium(VI) adsorption property, Journal of Inorganic Materials, **26**(8), 874(2011)
(赵　策, 曾虹燕, 王亚举, 刘平乐, 李玉芹, 杨永杰, Mg-Al水滑石"记忆效应"及其对Cr (VI) 阴离子吸附性能研究, 无机材料学报, **26**(8), 874(2011))

3 H Zeng, X Deng, Y Wang, K Liao, Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification, AIChE Journal, **55**(5), 1229(2009)

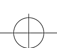
4 F Cavani, F Trifiro, A Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catalysis Today, **11**(2), 173 (1991)

5 F Malherbe, J P Besse, Investigating the effects of guest－host interactions on the properties of anion-exchanged Mg-Al hydrotalcites, Journal of Solid State Chemistry, **155**(2), 332(2000)

6 Y Feng, D Li, C Li, Z Wang, D G Evans, X Duan, Synthesis and structural analysis of $Cu_2Ni_2Mg_2Al_2CO_3$ hydrotalcite-like materials, Acta Chimica Sinica, **61**(1), 78(2003)

7 K Sridhar, K Naofumi, R Rustum, Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy, Journal of Materials Chemistry, **8**(6), 1329(1998)

8 W Kautek, B M Geu, M Sahre, P Zhao, S. Mirwald, Multi-method analysis of the metal/electrolyte interface: scanning force microscopy (SFM), quartz microbalance measurements (QMB), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and grazing incidence X-ray diffractometry (GIXD) at a polycrystalline copper electrode,



Surface and Interface Analysis, **25**(2), 548(1997)

9 XU Lihua, ZENG Hongyan, LIAO Mengchen, XU Sheng, ZHANG Zhiqing, LI Qiao, Effect of temperature on microstructure and Cr (VI) adsorption capacity of MgAl metal oxides, Journal of Inorganic Materials, **29**(5), 529(2014)
(徐理华, 曾虹燕, 廖梦尘, 徐 圣, 张治青, 李 巧, 吸附温度对MgAl金属氧化物微观结构和吸附Cr (VI) 性能的影响, 无机材料学报, **29**(5), 529(2014))

10 S Yu, Z L He, C Y Huang, Effects of anions on the capacity and affinity of copper adsorption in two variable charge soils calvert, Biogeochemistry, **75**(1), 1(2005)

11 LUO Qingsong, LI Lei, WANG Zuoxin, DUAN Xue Theoretical study of the layer-anion interactions in magnesium aluminum layered double hydroxides, Chinese Journal of Inorganic Chemistry, **17**(6), 835(2001)
(罗青松, 李 蕾, 王作新, 段雪, 镁铝水滑石层板与层间阴离子相互作用的理论研究, 无机化学学报, **17**(6), 835(2001))

12 WANG Ligeng , SHI Wei, YAO Ping, NI Zheming, LI Yuan, LIU Jiao, Microstructure and jahn-teller effect of Cu-Zn-Mg-Al layered double hydroxides, Acta Physico-Chimica sinica, **28**(1), 58(2012)
(王力耕, 施 炜, 姚 萍, 倪哲明, 李 远, 刘 娇, 铜锌镁铝四元水滑石的微观结构及其姜-泰勒畸变, 物理化学学报, **28**(1), 58(2012))

13 M A Halcrow, Jahn- Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials, Chemical Society Reviews, **42**(4), 1784(2013)

14 NI Zheming, PAN Guoxiang, WANG Ligeng, CHEN Litao, Theoretical studies on supra-molecular interaction between host layer and halide anion of layered double hydroxides, Acta Physico-Chimica Sinica, **22**(11), 1321(2006)
(倪哲明, 潘国祥, 王力耕, 陈丽涛, LDHs主体层板与卤素阴离子超分子作用的理论研究, 物理化学学报, **22**(11), 1321(2006))

15 XU Qian, NI Zheming, PAN Guoxiang, CHEN Litao, LIU Ting, Super molecular interaction between Cl- and H2O within the restricted space of layered double hydroxides, Acta Physico-Chimica Sinica, **24**(4), 601(2008)
(胥 倩, 倪哲明, 潘国祥, 陈丽涛, 刘 婷, 水滑石限域空间中Cl^-与H_2O的超分子作用, 物理化学学报, **24**(4), 601(2008))